



أفلام شفافة على بوليمرات لتطبيقات الخلايا الشمسية

Transparent films on polymers for photovoltaic applications *J. Herrero, C. Guillen*

الخلاصة

أفلام ذات موصلية عالية وشفافة من معدن القصدير المطعم بأكسيد الانديوم tin-doped indium oxide والذي يعرف بالاختصار (ITO) تم تحضيرها بواسطة عملية الانتزاع بأمواف الراديو RF sputtering على ارضيات من البوليمر، و (PET) polyethylene terephthalate و (Kapton KJ[®]) polyimide وعلى الزجاج كمرجع. استخدام بلازما أمواف الراديو كمعالجة مسبقة لسطح الأرضية أدى إلى التصاق الأفلام على ارضية غير ساخنة للحصول على خواص الكتروضوئية جيدة بدون أي ضرر على البوليمر. تم الحصول على شفافية عالية تصل إلى 80% في المدى الطيفي من 400 إلى 1100 nm، وموصلية $s > 10^3(Ocm)^{-1}$ لأفلام ال-ITO المرسبة على ارضيات من PET و Kapton KJ[®]. هذه القيم كافية لاستخدام هذه البوليمرات المعدلة كارضيات للخلايا الشمسية الفوتوفولتية. خواص ضوئية وكهربية أفضل لأفلام ITO تم ملاحظتها عندما تم الترسيب على رقائق من البوليمر إذا قورنت مع تلك التي رسبت على الزجاج. تحسن جودة عينات ITO ارتبطت مع نمو أكثر من اتجاه وتبلور أفلام ITO على امتداد اتجاه مفضل /100S. تكونت أفلام ITO على البوليمرات بواسطة الطريقة المقترحة لم تتطلب تسخين الأرضية خلال تحضير الفيلم أو حتى معالجة حرارية بعد الترسيب للحصول على خواص الكتروضوئية جيدة.



1. مقدمة Introduction

الخواص الأساسية لطبقات أكسيد الموصل الشفاف (TCO) oxide transparent conductive مثل أفلام SnO_2 ، ZnO ، و In_2O_3 للخلايا الشمسية تتطلب بصفة عامة ان تمتلك قيم عالية لكل من الشفافية والموصلية [1]. هذه الطبقات ترسب على الزجاج المستخدم كأرضية لتقنيات فوتوفولتية مختلفة [2-3]. استخدام ارضيات الزجاج على إنتاج نماذج فوتوفولتية لم يكون مناسباً بسبب التكلفة العالية النسبية للزجاج، وسهولة كسره ومشاكل التعامل معه، من قطع وكسر وتنظيف الخ. مبدأ بديل يعتمد على إدخال رقائق البوليمر كأرضية بدلا من الزجاج. حديثا الخلايا الشمسية بكفاءة عالية، 12.8%، تم الوصول لها [4] على 20mm فيلم رقيق من البوليميد. استخدام مثل رقائق البوليمرات المرنة هذه كأرضيات للخلايا الشمسية فتح الطريق لإنتاج لفات من الخلايا الشمسية بالإضافة إلى تطبيقات جديدة واعدة لهذا النوع من الخلايا الفوتوفولتية المرنة.

بالرجوع إلى أفلام ITO فان العديد من الباحثين نشروا طريقة تجهيز الأفلام بواسطة الانتزاع بأموال الراديو RF-sputtering على الزجاج كأرضية في حين ان عدد قليل من استخدم ارضيات من البوليمر [5-7]. أفلام ITO المصنعة بطريقة الانتزاع بأموال الراديو غالبا ما تتطلب تسخين الأرضية أو معالجتها حراريا عند درجة حرارة أعلى من 150°C وذلك لتحسين خواص الفيلم، وبالأخص خاصية التوصيل. أفلام ITO على ارضيات البوليمر يمكن ان تقدم العديد من المزايا. الا انه من الضروري ان تكون عملية التحضير عند ارضية درجة حرارتها منخفضة بسبب ضعف قدرة الاحتمال الحرارية للأرضيات من المواد العضوية [6]. مشكلة أخرى تنتج عند تحضير أفلام ITO على البوليمر هو الالتصاق بين الفلمين. عادة لأرضيات الزجاج يتم استخدام الانتزاع بواسطة البلازما (plasma etching) بالارجون أو خليط Ar/O_2 [7] وذلك لتعزيز الالتصاق. استخدام ارضيات البوليمر يجعل من هذه النقطة موضوعا هاما نظرا لإمكانية إصابة سطح البوليمر الحساس بضرر بعملية الانتزاع بالبلازما. لأرضيات البوليمر، فان التصاق مقبول للطلاء يمكن ان نحصل عليه بتعديل السطح، أو من خلال صناعة مراكز بيروكسيد أو راديكال الخ [8-10].

في هذه الورقة العلمية دراسة أولية لترسيب أفلام ITO على رقائق بوليمر، و PET و $\text{Kapton KJ}^{\text{®}}$ بالأخذ بعين الاعتبار الحصول على أفلام بخواص كافية لتطبيقات فوتوفولتية، وموصلية وشفافية.



2. تفاصيل التجربة Experimental details

تفاصيل عملية الانتزاع بأموج الراديو والتجهيزات المطلوبة لتحضير الأفلام شرحت في مكان آخر [7]، هنا فقط موضح بعض التلميحات حول عملية التحضير ودراسة خصائص الأفلام. استخدم هدف من $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (درجة نقائه 99.99%، $\text{Ø}75 \times 3\text{mm}$) مبرد بالماء مع خليط من 95:5 (wt%) Cerac Inc. (USA). ارضيات من زجاج الليم صودا بسمك 1mm ورقائق بلاستيكية حرارية، وPET سمكها 0.013mm، وKapton KJ[®] بسمك 0.025mm من شركة Goodfellow البريطانية.

قبل عملية الترسيب تم إجراء فحوصات عدة على سطح الأرضيات لكي نضمن الحفاظ على الالتصاق بأفلام ITO على رقائق البوليمر. تطبيق الانتزاع بالبلازما على الأرضيات باستخدام غاز Ar و Ar/O_2 ، عند ضغط 0.8 Pa خلال فترة زمنية تتراوح بين 0.5-5 min تحت بلازما بقدرة $3\text{W}/\text{cm}^2$. تم ترسيب كل أفلام الـ ITO بعد ان تمت المعالجة المسبقة للأرضيات أو حتى في حالة ظروف قاسية أدت إلى انحلال الأرضيات بالتكرين. لقد تبين [10] ان قذف أسطح ارضية PET بالايونات مسئولاً عن زيادة الكربون في الطبقات السطحية للأرضية، أدى إلى تناقص النسبة الذرية $\text{O}1\text{s}/\text{C}1\text{s}$ وفقدان الرابطة القطبية $\text{C}=\text{O}$ المسؤولة عن الالتصاق بين طبقات ITO/PET. لكي نتجنب التأثيرات الغير مرغوب بها التي لوحظت مع استخدام Ar و/أو ايونات O_2 ، فانها استبدلت بتدفق غاز النيتروجين عند ضغط منخفض، 0.01 Pa، وطاقة بلازما منخفضة، $1\text{W}/\text{cm}^2$ خلال فترة زمنية مقدارها 30 ثانية للأرضيات المعالجة بالبلازما. بعد هذه العملية الجديدة تم الحصول على أفلام ITO ملتصقة بدون حدوث أي ضرر ظاهر للعين المجردة لسطح البوليمر.

الترسيب بالانتزاع تم تحت ضغط غاز كلي 0.8 Pa بإدخال الأوكسجين O_2 عند ضغط جزئي يبلغ 5×10^{-3} Pa. تمت عملية الترسيب عند درجة حرارة الغرفة، أي ان الأرضية لم تسخن خلال أو بعد ترسيب الفيلم، واستخدم ماء لتبريد حامل الأرضية.

تحت الظروف المذكورة أعلاه وبعد 7 دقائق من الترسيب بلغت سماكة أفلام ITO 0.5 mm، كما قيست على ارضية الزجاج كمرجع بواسطة جهاز Dektak 3030. معدل النمو لأفلام الـ ITO بلغ 12 nm/s بغض النظر عن نوع الأرضية المستخدمة. تم تعيين المقاومة السطحية للأفلام باستخدام جهاز المجسات



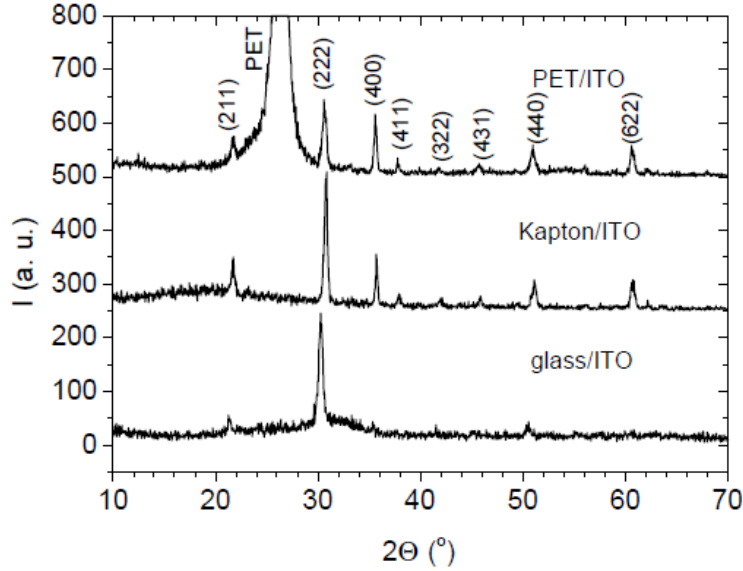
الأربعة fourpoint probe، Veeco FPP5000 وبواسطة طريقة المجس ذو النقطتين بعد تبخير توصيلات من Al.

قياسات النفاذ الضوئي Optical transmission للعينات تمت بواسطة ضوء غير مستقطب ساقط بزوايا عمودية على سطح العينة في مدى طول موجي بين 300 إلى 1500 nm، باستخدام مقياس طيفي مزدوج الشعاع من نوع Perkin Elmer Lambda 9. البنية التركيبية للفيلم تمت بواسطة حيود أشعة اكس XRD لتحقق من وجود الأطوار ولتقييم درجة التبلور. أجريت قياسات XRD باستخدام إشعاع $K\alpha_1$ للنحاس ($\lambda=1.5405\text{\AA}$). زوايا قمم الحيود (2θ) في نتائج حيود XRD حولت للمسافات البينية وعليه تم إجراء تحديد الطور بواسطة المقارنة الفراغات البينية مع ملفات حيود البودر القياسي.

أجريت دراسات كيميائية بواسطة مطياف أشعة اكس الاكتروالضوئي (X-ray photoelectron spectroscopy) (XPS) بواسطة جهاز Perkin Elmer Phi 5400 ESCA. اثريت العينات بواسطة مصدر أشعة اكس $Mg K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) يعمل بطاقة مقدارها 300 W. تحاليل سطحية أجريت عند ضغط 10-9 Pa وبقعة حجمها 1mm^2 . إزالة الالتفاف (deconvolution) للقمم وتعيينها تم طبقا للمعلومات المتوفرة في دليل استخدام جهاز XPS Perkin Elmer [11]. تم تعيين التركيب الذري من القمم القياسية في XPS بواسطة حساب مساحة القمة المقابلة موزونة بمعامل حساسية العنصر.

3. النتائج والمناقشة Results and discussion

نماذج حيود أشعة اكس XRD لأفلام ITO ترسبت بتقنية الانتزاع sputtering على ارضيات مختلفة موضحة في الشكل 1. كل قمم الحيود ترتبط بالطور البلوري لـ In_2O_3 طبقا لبيانات حيود ASTM بطاقة رقم 416-6. توضح ارضيات أيضا قمم حيود عريضة عند زاوية 2θ تساوي تقريبا 26° . لوحظ من الشكل 1 ان طبقات ITO المتعددة البلورة تنمو باتجاه مفضل (222)، كما هو مشار لذلك بالشددة العالية لقمم الحيود المقاسة عند زاوية 30.4° . أفلام الـ ITO



الشكل 1. نماذج حيود أشعة اكس لأفلام ال- ITO التي نمت بواسطة تقنية الانتزاع على ارضيات مختلفة: زجاج ليم الصودا و[®] Kapton KJ و PET.

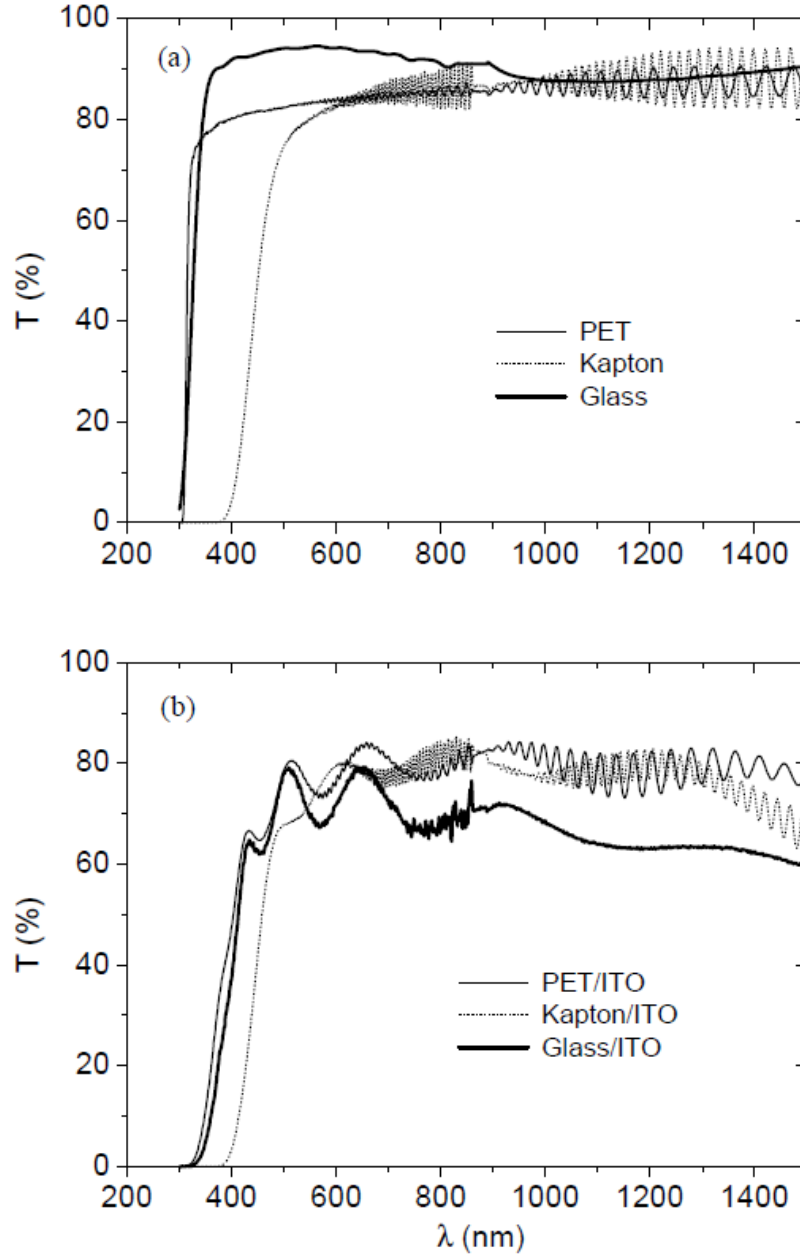
توضح اتجاه قوي (222) عندما يتم الترسيب بتقنية الانتزاع على ارضية الزجاج، ولكن مثل هذا الاتجاه المفضل يتناقص عندما يتم الترسيب بالانتزاع على ارضيات [®] Kapton KJ أو PET. ولهذا فان أفلام ITO المتعددة البلورة يمكن ان ترسب على ارضية ال- PET و[®] Kapton KJ بدون تسخين ارضيات رقائق البوليمر. لقد تم الإشارة إلى ان أفلام ITO على البوريلمرات تحت الدراسة تظهر اتجاه مفضل على محور (222) ولكن بيانات الحيود توضح مشاركة كبيرة لقمم ال- (221) و(400) و(440) و(622). من الشكل 1، لوحظ ان استخدام رقائق البوليمر تؤدي إلى أفلام ITO ببلورة مختلفة عن الزجاج ونمو اتجاهها على محور (400). بعض الباحثين [12] اقترحوا أهمية اتجاه النمو لأفلام ال- ITO لتحسين موصلية الطبقات. الزيادة في نسبة القمم المتكاملة (222)/(400) تفضل الاتجاه المفضل (100)، والذي يرتبط مع نقصان مواقع المانحة الواقعة عند نقطة تجمع التشويه والزيادة في موصلية أفلام ITO [12]. من بيانات حيود أشعة اكس XRD لأفلام ITO المرسبة على الزجاج و[®] Kapton KJ و PET تم حساب النسبة (222)/(400)، الجدول 1، يوضح ان هذه النسبة تصبح مسيطرة عندما استخدمت رقائق البوليمر بدلا من الزجاج.



تم قياس خواص النفاذ الضوئية لأفلام ITO المرسبة على ارضيات مختلفة في مدى طول موجي من 300 إلى 1500 nm وتم القياس بالنسبة للهواء. الشكل 2 (a) يوضح ان اعتماد النفاذ على الطول الموجي على الأرضيات النظيفة كانت النقطة الأكثر أهمية هي نقطة القطع في الطيف المرئي لفيلم Kapton KJ[®] بسبب المظهر الشفاف المائل للون الأصفر. الشكل 2 (b) يكشف ان الشفافية لطبقات ITO أعلى على ارضيات البوليمر بالأخص في منطقة الطيف تحت الأحمر بسبب التبلور (100) الأفضل والنقصان في امتصاص عيوب البنية التركيبية في أفلام ITO التي نمت على البوليمرات. لكي نفهم التحسن في الخواص البصرية لأفلام ITO على ارضيات البوليمر، تم حساب متوسط النفاذ لعينات المختلفة في المدى الطيفي من 400 إلى 1100 nm (المدى المعتاد لتشغيل الخلايا الشمسية الفوتوفولتية)، الجدول 1.

الجدول 1 بيانات البنية التركيبية والبيانات الكهربائية والضوئية لأفلام ITO المرسبة على الزجاج ورقائق البوليمر

Substrate	XRD intensity ratio of (400)/(222) peaks	Transparency wavelength range 400–1100 nm			Sheet resistance (Ω /sq.)	Conductivity (Ω cm) ⁻¹
		Average (%)	Max. (%)	Min.(%)		
Glass	0.03	69.3	79.3	37.3	40	4.0×10^2
Kapton KJ [®]	0.37	72.5	85.4	3.5	14	1.2×10^3
PET	0.83	77.8	84.3	47.7	4	4.1×10^3



الشكل 2. طيف النفاذ الضوئي لأرضيات PET و Kapton KJ[®] وزجاج ليم السوداء (a) على أفلام ITO المرسبة على نفس الأرضيات (b).



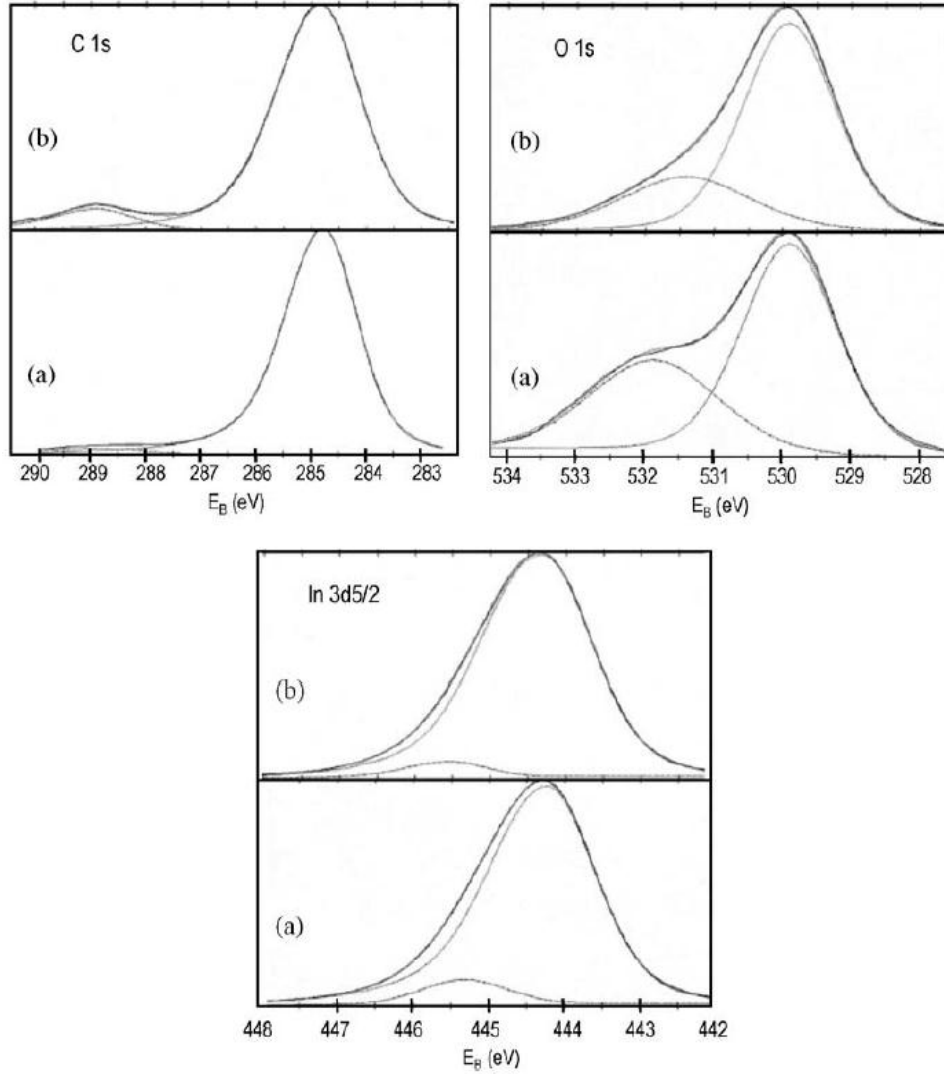
ملاحظة مهمة هي الزيادة في مقدار الضوء النافذ من خلال عينات البوليمر إذا ما قورنت مع الزجاج، حتى ارضيات Kapton KJ[®]، التي يجب ان تنتج زيادة في مقدار التيار الفوتوني النهائي عندما هذه التراكييب تستخدم كارضيات لخلايا شمسية فوتوفولتية.

الجدول 1 يوضح أيضا اعتماد الخواص الكهربائية للمقاومة السطحية والموصلية لأفلام ITO على الأرضيات المستخدمة. يمكن ملاحظة ان المقاومة السطحية لأفلام الـ ITO تتغير بشكل كبير عندما تستخدم رقائق البوليمر كارضيات. القيمة الأدنى التي حصل عليها على أفلام PET، $4\Omega/\text{sq}$ [13]. في نطاق معرفتنا، موصلية أفلام ITO لم يتم الإشارة لها على ارضيات Kapton KJ[®]. السبب في انخفاض المقاومة السطحية لأفلام PET هو النسيج السطحي العالي والقيمة العالية للنسبة في قمم XRD (200)/(400)، إذا ما قورنت بالقيم التي حصلنا عليها على الزجاج، مثل ما تم مناقشته أعلاه.

تحليل XPS للإشارات المرصودة على أفلام ITO المتكونة بواسطة تقنية الانتزاع على ارضيات الزجاج و PET ملخصة في الجدول 2. إشارات C 1s موضحة في الشكل 3/ حيث ان القمة الرئيسية المرصودة عند طاقة الربط 284.8 eV ناتجة عن الأصناف C-C و C-H، الناتجة عن التلوث من الهواء. في حين ان قمة صغيرة أخرى عند 288.9 eV تعود إلى C=O. من إشارات O 1s في الشكل 3 أيضا، تم التعرف على مركبتين هما الأكسجين في الشكل O⁼ عند 529.9 eV و C=O/OH⁻ عند 531.7 eV. أخيرا، القمم العرضية والمتمائلة In 3d5/2 موضحة في الشكل 3 تحتوي أساسا على مشاركة In₂O₃ مع طاقة حوالي 444.3 eV وجزء صغير من In(OH)₃ عند 445.5 eV. ومن بيانات إلغاء الالتفاف والبيانات الكمية في الجدول 2، وجد ان سطح الزجاج/ITO يبدو أكثر تأثرا بتلوث الهواء، في حين ان النسبة Sn/In تبقى ثابتة في كلا الأرضيتين. الفروقات الأساسية بين الأرضيتين يمكن ان تحدد في

الجدول 2: ملخص لإلغاء الالتفاف والبيانات الكمية المطابقة مع طيف XPS لأفلام ITO الرقيقة التي نمت بطريقة الانتزاع على ارضيات الزجاج والـ PET.

Sample	XPS chemical analysis						
Glass/ITO	55 at% C		26 at% O		18 at% In		1 at% Sn
	97%	3%	64%	36%	92%	8%	100%
	C-C/C-H	C=O	O ⁼	C=O/OH ⁻	In ₂ O ₃	In(OH) ₃	SnO ₂
PET/ITO	18 at% C		44 at% O		36 at% In		2 at% Sn
	91%	9%	73%	27%	95%	5%	100%
	C-C/C-H	C=O	O ⁼	C=O/OH ⁻	In ₂ O ₃	In(OH) ₃	SnO ₂



الشكل 3. إشارة XPS المطابقة مع C 1s و O 1s و In 3d_{5/2} على أفلام ITO المرسبة بطريقة الانتزاع على ارضية الزجاج (a) وعلى ارضية PET (b)

وجود كمية اكبر من In(OH)_3 ، ربما كأصناف امورفاس، على عينات الزجاج والشدة النسبية الأساسية لقمة O^- وجدت على ارضيات PET.

معروف جيدا ان شوائب القصدير ومانحات شواغر الأوكسجين المتأين تتحكم في كثافة حاملات الشحنة في فيلم ITO. في حالة أفلام PET، طيف XPS يشير إلى وجود نقص اكبر في ايونات الأوكسجين [14] على أفلام ITO. هذه الزيادة على عدد شواغر الأوكسجين تسبب في زيادة حاملات الشحنة في عينات PET/ITO



وبالتالي زيادة في موصلية أفلام ITO. على الجانب الآخر، تبدو ان الزيادة البسيطة في القيمة العالية لنسبة $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ على عينات الزجاج غير كافية لتعويض مستوى المنح الناتج من ايونات الأكسجين على أفلام PET/ITO.

4. الاستنتاجات Conclusions

تم ترسيب أفلام ITO بدون تسخين الأرضية على نوعين من البوليمر PET و Kapton KJ®. الأفلام المرسبة على البوليمر أظهرت خواص كهربية وضوئية أفضل من تلك الأفلام التي رسبت على الزجاج. جودة ممتازة لكل من الشفافية والموصلية جعلت من عينات ITO المرسبة على البوليمر مناسبة جدا كأرضية لخلايا الشمسية الفوتوفولتية. خواص كهربية وضوئية أفضل لأفلام ITO ارتبطت مع نمو موجه ومتبلور لطبقات ITO، على امتداد اتجاه مفضل (100). تحليلات XPS لعينات ITO على ارضية PET تبين وجود كبير لشواغر ايونات الأكسجين، المسؤولة عن الموصلية الأفضل على ارضيات ITO.

تمت الترجمة بواسطة المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

9-8-2011